

(54) **PRODUCTION OF FILM HAVING WEAR RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE**

- (11) 4-72075 (A) (43) 6.3.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-184510 (22) 10.7.1990
 (71) MITSUBISHI ELECTRIC CORP (72) MASAYUKI KATAOKA(3)
 (51) Int. Cl.⁵ C23C26/00

PURPOSE: To modify the surface of a film into a layer excellent in wear resistance by irradiating the surface of an Ni-P film of amorphous phase excellent in corrosion resistance with laser.

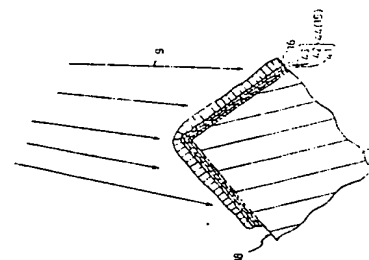
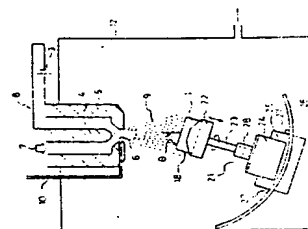
CONSTITUTION: In order to form a film of amorphous phase excellent in corrosion resistance, an Ni-P film is formed by means of electroless plating, electroplating, etc. The surface of this Ni-P film is irradiated with laser directly or via a top coat film, by which not the whole film but the part between the film surface and a position at an arbitrary depth from the film surface can be modified. The top coat film is a film used to decrease the reflectivity of laser and increase the use efficiency of energy, and a black film, e.g. can be cited. There are no particular limitations concerning the type of laser and YAG laser, e.g. can be cited, and further, either pulse laser or continuous laser can be used as the above laser, but pulse laser is preferred in respect of the control of the depth of the part to be modified. It is preferable that, in the case of an Ni-P film of 50 μ m thickness, the depth of the part, to be modified by means of laser irradiation, from the surface is regulated to about 10-20 μ m.

(54) **METHOD AND DEVICE FOR COATING DIAMOND FILM**

- (11) 4-72076 (A) (43) 6.3.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-180541 (22) 10.7.1990
 (71) FUJITSU LTD (72) MOTONOBU KAWARADA(2)
 (51) Int. Cl.⁵ C23C28/00, C23C4/04, C23C4/18, C23C16/00, C23C16/26, C23C16/50, C30B29/04

PURPOSE: To stick an intermediate layer and diamond film even to the side faces of a base plate and to enhance the adhesive property of the film by inclining and rotating the base plate in such a manner that the angle formed by the axial line of a plasma generating torch and the coating plane of the base plate attains a specific range at the time of forming the intermediate layer and the diamond film.

CONSTITUTION: The base plate 1 is mounted on a holding base 22. A movable base 25 is moved along a guide member 26 and is fixed in such a manner that the surface of the base plate 1 attains 30 to 60° with the axial line of the plasma generating torch. A motor 24 is moved and adjusted vertically until the axis of rotation of the base plate and the axial line of the torch intersect with each other. The supply of the metal to be added is stopped after the intermediate layer 44(15) is formed and the supply of gaseous hydrocarbon, gaseous hydrogen and inert gas is continued to form the diamond film 16 on the intermediate layer by a plasma CVD method. The preferable thickness of the diamond film is 30 to 50 μ m. The intermediate layer 44(15) and the diamond film 16 are so formed on the base plate 1 as to coat even the side faces 18 thereof in this way.

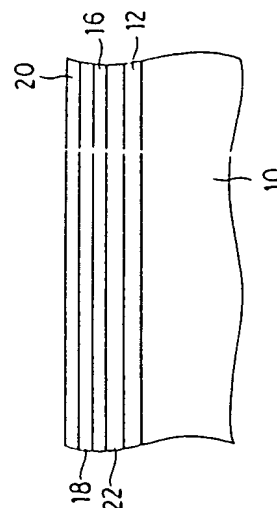


(54) **IMPROVEMENT OF LOW-TEMPERATURE CHIPPING RESISTANCE OF PLATED STEEL SHEET**

- (11) 4-72077 (A) (43) 6.3.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-183063 (22) 11.7.1990
 (71) KAWASAKI STEEL CORP (72) YUKA KIKUTA(4)
 (51) Int. Cl.⁵ C23C28/00, B05D5/00, B05D7/14, B32B15/08, C23C14/06, C23C14/08

PURPOSE: To improve low-temp. chipping resistance by forming a specific amt. of a metal oxide film in terms of metal on a galvanized steel sheet and forming a coated film on this film with substantially no formation of a phosphate film.

CONSTITUTION: The metal oxide film 22 of $\geq 5\text{mg/m}^2$ in terms of metal exclusive of a chromium system is formed on the surface of the plating layer 12 of the galvanized steel sheet. The sufficient adhesive property of the coated film is assured by having such metal oxide film 22 even if the phosphate film is not formed. The substantial formation of the phosphate film is prevented even if a phosphate chemical conversion treatment is executed thereafter. The low-temp. chipping resistance is thus greatly improved. The metal kinds of the metal oxide film 22 exclusive of the chromium are not particularly limited, insofar as the kinds are the metals exclusive of the Cr. Various kinds of metals are applicable. The more specific examples thereof are preferably Ti, Ce, Cd, Zr, Nb, Ta, Mn, Pb, Ni, Mo, etc.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-72077

⑬ Int. Cl.⁵

C 23 C 28/00
B 05 D 5/00
7/14

識別記号

B
Z
A

庁内整理番号

6813-4K
8720-4D
8720-4D※

⑭ 公開 平成4年(1992)3月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 めっき鋼板の耐低温チップング性改善方法

⑯ 特 願 平2-183063

⑰ 出 願 平2(1990)7月11日

⑱ 発 明 者 菊 田 ゆ か 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑱ 発 明 者 大 岸 英 夫 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑱ 発 明 者 木 村 肇 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑱ 発 明 者 高 尾 研 治 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
⑳ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名
最終頁に続く

明 細 書

<従来の技術>

1. 発明の名称

めっき鋼板の耐低温チップング性改善方法

2. 特許請求の範囲

(1) 亜鉛系めっき鋼板に金属換算で5 mg/cm²以上のクロム系以外の金属酸化物皮膜を形成し、このクロム系以外の金属酸化物皮膜上に実質上リン酸塩皮膜の形成なしに塗膜を形成することを特徴とするめっき鋼板の耐低温チップング性改善方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、特に自動車用鋼板として適用される、亜鉛系めっき鋼板の耐低温チップング性の改善方法に関する。

各種の鋼板に対する防錆要求が年々高まっている。特に自動車用鋼板、電気製品等に対する防錆要求は厳しく、防錆性を向上するための表面処理を施された表面処理鋼板が各種開発・実用化されている。

このような表面処理鋼板の一つに亜鉛めっき、亜鉛-ニッケルめっきなどの亜鉛系合金めっき等を施した亜鉛系めっき鋼板がある。

この亜鉛系めっき鋼板は高湿潤下での防錆性に優れる鋼板であり、自動車ドアの袋構造部のように高湿潤条件下にさらされる用途に適用した際にも高い裸防錆性を発揮する。そのため、この表面処理鋼板は亜鉛系めっきの上層にクロメート処理、有機被膜の形成等を施され、特に袋構造部のような塗装不十分な部位を生じやすい位置、例えば、自動車用鋼板の車体内面側等の用途に好適に適用されている。

これに対し、自動車の車体表面(外面)のように、外装面を構成する鋼板面では、従来は鮮

映性や塗装性のように外観に重点がおかれてきた。そのため、車体の外面側となる面には化成処理（リン酸塩処理）性の悪い亜鉛-ニッケルめっき面を適用するのは好ましくなく、通常の自動車用鋼板は一方の面のみにめっきが施され、車体の外面側となる面には非めっき面（冷延鋼板）が使用されている。

しかしながら、近年ではこの外面側にも高い防錆性が要求されるようになり、また、化成処理液の改良もあって、従来の冷延鋼板に代って、次第に表面処理鋼板が使用される割合が高くなっている。

ところで、外装用の表面処理鋼板、特に自動車の外面となる鋼板面には、内面側では全く考慮する必要のない性能を要求される。

このような性能としては、前述のように鮮映性や塗装性等、各種のものが挙げられるが、重要な性能の一つに耐低温チップング性がある。チップングとは、自動車の走行中に小石等が車体に当たり、その衝撃でめっき層等が剥

離して鋼板素地が露出する現象であり、特に低温時に起こりやすい。

上述の亜鉛系めっき鋼板、特に亜鉛-ニッケルめっき鋼板はめっき密着性が悪い。従って、めっき層上に塗装を施した後は、塗膜（電着塗装、中塗り、上塗り等）の応力が直接めっき層に掛かることにより、亜鉛系めっき鋼板では低温チップングによって鋼板素地とめっき層の剥離が生じ易い。つまり、亜鉛系合金めっき鋼板は、従来適用されていた冷延鋼板に比べて耐食性、特に防錆性は格段に優れるものの、自動車用鋼板の外面側に強く要求される耐低温チップング性は冷延鋼板に比べて劣るという問題点を有している。

<発明が解決しようとする課題>

このような問題点を解決するために、亜鉛系めっき鋼板のめっき密着性を向上させて、耐低温チップング性を向上させる改良が各種行われている。

耐低温チップング性の向上が望まれている。

本発明の目的は前記従来技術の問題点を解決することにより、亜鉛系めっき鋼板の耐低温チップング性を好適に改善する方法を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

前記目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討を重ね、まず、亜鉛系めっき表面処理鋼板において、通常行われているリン酸塩処理が耐低温チップング性を低下させていることを見出した。

通常の自動車用の亜鉛系めっき表面処理鋼板では、塗料の密着性（二次密着性）を向上させるために、めっき層形成後にリン酸塩処理（化成処理）を行ってめっき層上に水不溶性リン酸塩皮膜を生成させる。ところが、本発明者らの研究により、リン酸塩処理を行うことによりリン酸塩皮膜を形成すると、得られた表面処理鋼板の二次密着性は向上するものの、耐低温

耐低温チップング性の改善方法としては、特開昭63-143286号公報に開示される初期のめっきを低電流密度で行い、鋼板の表面に亜鉛-ニッケルのエピタキシャル層を形成し、その後電流密度を上げて亜鉛-ニッケルめっきを施す方法、特開平1-108400号公報に開示されるめっき層中の亜鉛を優先選択的に溶解解除する方法、さらには特開平1-176091号公報に開示されるあらかじめ鋼板上に $0.9 < \text{Ni} / (\text{Zn} + \text{Ni}) < 1.0$ 、pH2以下、電流密度 $5 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の条件で $50 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ の亜鉛-ニッケルめっきを行い、引き続き通常のニッケル含有率の亜鉛-ニッケルめっきを施す方法等、各種の方法が開示されている。

上記の各方法によれば、確かに通常の亜鉛系めっき鋼板に比べて耐低温チップング性は向上する。しかしながら、いずれの方法においても、その耐低温チップング性は、これに優れる冷延鋼板のレベルには達しておらず、さらなる

チップング性は低下することが初めて明らかになった。

また、本発明者らはさらに検討を重ね、亜鉛系めっき鋼板のめっき層上に各種の公知の方法によって、金属換算で $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上の金属酸化物皮膜を形成することにより、この鋼板を、たとえリン酸塩化成処理を含む塗装ラインに供してリン酸塩化成処理を施したとしても、鋼板表面にはリン酸塩皮膜が実質的に形成されないことを見出し、従って、亜鉛系めっき鋼板の耐低温チップング性を大幅に改善することができ、しかも、このような金属酸化物皮膜を有することにより、リン酸塩皮膜がなくても必要にして十分な塗料密着性を得ることができることを見出した。

すなわち、本発明は、亜鉛系めっき鋼板に金属換算で $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上の金属酸化物皮膜を形成し、この皮膜上に実質上リン酸塩皮膜の形成なしに塗膜を形成することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板の耐低温チップング性改善方法を

とにより、耐低温チップング性が低下していることを見出した。その理由は明らかではないが、以下のとおりと推測される。

通常行われているリン酸塩処理では、その上に塗料を堅固に付着することができる。これは、リン酸塩皮膜14はリン酸塩の結晶が大きく表面粗度が大きくなるために、塗料が物理的なアンカー効果を得られるためであると考えられている。従って、このリン酸塩の結晶によりカチオン電着塗装16とめっき層12との間接的な接触面積が増大するため、塗料の残留応力のめっき層12への伝達が促進され、めっき層12に歪が生じてしまうためにめっき密着性が低下し、耐低温チップング性が低下するものと考えられる。

ただし、亜鉛系めっき鋼板上にこのリン酸塩処理を行わないで直接カチオン電着塗装16、中塗り層18、上塗り層20等を形成すると、十分な二次密着性、特に耐水二次密着性を得ることができず、自動車用鋼板、特に外装用の鋼

板を提供する。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、前述の知見を得ることにより成されたものであるが、この点について、図面を参照してより詳細に説明する。

第2図に示されるように、従来の亜鉛系めっき鋼板では、冷延鋼板10上に、例えば亜鉛-ニッケルめっき等のめっき層12を形成し、その上に塗料密着性、つまりカチオン電着塗装16、中塗り層18および上塗り層20の密着性(二次密着性)を向上するためのリン酸塩処理によるリン酸塩皮膜14が形成される。

このような構成を有する従来の亜鉛系めっき鋼板では、耐低温チップング性が低く、また、各種の改良方法が提案されているが、いずれの方法でも所望の耐低温チップング性が得られないのは前述のとおりである。

ここで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、従来の亜鉛系めっき鋼板はリン酸塩処理によって形成されるリン酸塩皮膜14を有するこ

板として実用することは不可能であるのは周知のとおりである。

そこで本発明者らは鋭意検討の結果、亜鉛系めっき鋼板に塗装下地処理層としてクロム以外の金属酸化物皮膜を、具体的にはTi, Ce, Cd, Zr, Mo, Nb, Ta, Mn, Pb, Ni等の酸化物皮膜を金属換算で $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上形成することにより、リン酸塩処理皮膜なくしても十分な塗膜密着性確保を可能ならしめ、リン酸塩処理皮膜を実質的になくすることを可能として亜鉛系めっき鋼板の耐低温チップング性を改善したものである。しかも、本発明においてはクロム以外の金属を適用するので、有害な6価クロムの溶出を懸念する必要もない。

ところで、自動車の製造ラインにおいてはリン酸塩化成処理を含む塗装工程は、各部材を車体の形に組み上げた後に行うのが一般的であり、車体外面に対しては耐低温チップング性の面から不必要なリン酸塩化成処理も、他の部分

においては必要であるため、リン酸塩化成処理工程そのものをなくすることはできない。

これに対し、本発明のめっき鋼板の耐低温チップング性の改善方法によれば、第1図に示されるようにめっき層12上に金属換算で 5 mg/m^2 以上の金属酸化物皮膜22を形成することにより、そのうえにリン酸塩処理を行っても、耐低温チップング性を低下させるリン酸塩皮膜(第2図符合14)の実質的な形成を阻止することができる望外の効果をも有するため、自動車の塗装工程に何ら変更を加える必要もないのである。

かくして本発明によれば、必要にして十分な塗料密着性を確保して、しかも、亜鉛系めっき鋼板の耐低温チップング性を大幅に改善することができる。

以下、本発明をさらに具体的に説明する。

本発明のめっき鋼板の耐低温チップング性改善方法(以下、改善方法とする)は、亜鉛系めっき鋼板表面に金属換算で 5 mg/m^2 以上

のであるのが好ましい。

本発明の改善方法においては、このような亜鉛系めっき鋼板のめっき層12表面に、金属換算で 5 mg/m^2 以上のクロム系以外の金属酸化物皮膜22を形成する。このような金属酸化物皮膜22を有することにより、リン酸塩皮膜なくしても十分な塗膜密着性を確保し、その後仮にリン酸塩化成処理を行ったとしてもリン酸塩皮膜の実質的な形成を防止し、耐低温チップング性を大幅に改善することが可能である。

本発明において、クロム以外の金属酸化物皮膜22の金属種としては、Cr以外の金属であれば特に限定はなく各種の金属が適用可能であり、具体的にはTi, Ce, Cd, Zr, Nb, Ta, Mn, Pb, Ni, Mo等が好適に例示される。また、本発明の改善方法においては、このようなクロム以外の金属を適用することにより、有害な6価クロムの溶出も防止することができる。

のクロム系以外の金属酸化物皮膜22(金属酸化物皮膜22)を形成し、これにより実質上その後のリン酸塩処理皮膜の形成なしに、また、リン酸塩化成処理を行ったとしてもリン酸塩皮膜の実質的な形成を阻止し、必要にして十分な塗料密着性(2次塗料密着性)を確保しつつも、亜鉛系めっき鋼板の耐低温チップング性の大幅な改善を可能としたものである。

本発明において、亜鉛系めっき鋼板とは耐低温チップング性の問題を内在する亜鉛めっき鋼板、亜鉛系合金めっき鋼板等であり、その代表例としては亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板等が例示される。なお、めっき層12は、電気めっき、熔融めっき等いずれの方法で形成されたものであってもよいのはもちろんである。

また、より良好な耐低温チップング性を得るために、めっき鋼板のめっき層12がZn-Ni電気めっきである場合には、めっき初期を低電流密度で行って、次いで通常の電流密度でめっきを行う、めっき密着性対策が施されたも

本発明の表面処理鋼板において、このような金属酸化物皮膜22におけるクロム系以外の金属酸化物皮膜22の付着量は金属分換算で 5 mg/m^2 以上である。クロム系以外の金属酸化物皮膜22の付着量が金属換算で 5 mg/m^2 未満では、十分な耐食性や塗膜密着性が得られず、また、その後仮りにリン酸塩処理を行った場合に一部にリン酸塩皮膜が形成されてしまうため、耐低温チップング性を好適に改善することができない。

本発明におけるクロム系以外の金属酸化物皮膜22は、リン酸塩皮膜の実質的な形成を防止し、かつ必要にして十分な二次密着性を確保するためのものである。従って、金属酸化物皮膜22の形成方法には特に限定はなく、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、浸漬法、電解法等、公知の各種の成膜方法が適用できる。

なお、金属酸化物皮膜22は1種であってもよく、また、2種以上の複合酸化物皮膜であつ

てもよい。

本発明の表面処理鋼板における金属酸化物皮膜22の状態は、電着塗膜（電着塗装16）との接触面積の観点から非結晶性であることが好ましい。また、同様の理由で結晶性である場合には極微細な結晶構造を有する金属酸化物であるのが好ましい。

なお、クロム系以外の金属酸化物皮膜22を有することにより、リン酸塩処理を行ったとしてもリン酸塩皮膜が実質的に形成されないのは前述のとおりであるが、本発明においてリン酸塩皮膜が実質的に形成されないとは、リン酸塩処理によって形成されるリン酸塩皮膜の付着量が、 0.2 g/m^2 以下であることを示すものとする。

このようにして、本発明の改善方法によって耐低温チップング性が改善された亜鉛めっき系鋼板は、クロム系以外の金属酸化物皮膜22上に、カチオン電着塗装16、各種の塗料によって中塗り18、上塗り20等が施され、自動車

用鋼板等の各種の用途に好適に適用される。

なお、本発明の改善方法を施された亜鉛系めっき鋼板では、リン酸塩皮膜を有さなくても、優れた塗膜密着性（二次密着性）を有することは前述のとおりである。

<実施例>

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。

【実施例】

冷延鋼板を酸洗・脱脂後、亜鉛-ニッケルめっきを行い、亜鉛-ニッケルめっき鋼板を作製した。

なお、作製した亜鉛-ニッケルめっき鋼板のうち、いくつかのものは、めっき初期を低電流密度で行い、次いで電流密度を上げてめっきを行うことにより平均Ni含有量12%、めっき付着量 20 g/m^2 の亜鉛-ニッケルめっきを施す、めっき密着性対策を施した。

作製した亜鉛-ニッケルめっき鋼板の目付

量、めっき密着性対策の有無を表1に示す。

このようにして作製したいくつかの亜鉛-ニッケルめっき鋼板に金属酸化物皮膜を形成した。

金属酸化物皮膜の形成は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、浸漬法、電解法のいずれかを用いた。金属酸化物皮膜の主金属種、付着量、および形成方法を表1に示す。

次いで、サンプルNo. 12、14、17、18および19の各鋼板については、さらにリン酸塩処理液（日本パーカライジング鋼製バルボンド3020）に120秒間浸漬し、リン酸塩処理を行った。リン酸塩皮膜の付着量を表1に示す。

このように作製した亜鉛-ニッケルめっき鋼板に、電着電圧250V、浴温28℃で180秒通電することにより、パワートップU-600（日本ペイント鋼製）を電着塗装し、170℃で20分間焼き付けを行った。

次いで、この電着塗装後の鋼板に、自動車用中塗り層、および上塗り層をスプレーコートによって形成し、サンプルを作製した。

このようにして得られた各サンプルを用い、ダイヤモンドショット試験および耐水二次密着性試験を行った。

【ダイヤモンドショット試験】

ダイヤモンド： $10 \text{ mg} (\pm 1 \text{ mg})$

試験温度： -20°C

ショットスピード： 210 km/h

上記の各条件においてダイヤモンドショット試験を行った。評価方法はショット10点の剥離面積の合計面積である。

なお、 210 km/h のショットスピードは日本国内における通常の試験条件よりも厳しいものである（通常はショットスピード 170 km/h 以下）。

【耐水二次密着性試験】

各サンプルを40℃の温水に240時間浸漬した。各サンプルを取り出したのち、10分

以内に基準目状に2mm間隔で100個、カッターナイフで傷をつけ、セロハンテープを用いて剥離試験を行った。評価は剥離個数を測定することにより行った。

○：剥離なし

○：剥離個数1以下

△：剥離個数2～10

×：剥離個数11以上

各試験の結果は表1に示す。

表 1

サンプルNo.	めっき種	目付量 (μm^2)	めっき 密着性 判定	金 属 酸 化 皮 膜			リン酸塩 処理の有無	リン酸塩 皮膜付着量 (μm^2)	ダイヤモンドシロット試験 210km/h (mm^2)		耐水二次 密着性	備 考
				主金属種	皮膜形成法	付 着 量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)			めっき剥離 ¹⁾ (mm^2)	塗膜剥離 ²⁾ (mm^2)		
1	Zn-Ni	20	有	Ti	蒸着	150	無	-	7.4	-	○	発明例
2	Zn-Ni	20	有	Ce	蒸着	50	無	-	5.8	-	○	発明例
3	Zn-Ni	20	有	Cd	スパッタリング	50	無	-	4.6	-	○	発明例
4	Zn-Ni	20	有	Zr	スパッタリング	50	無	-	4.4	-	○	発明例
5	Zn-Ni	20	有	Nb	イソプレネーラ	50	無	-	4.2	-	○	発明例
6	Zn-Ni	20	有	Ta	イソプレネーラ	50	無	-	4.3	-	○	発明例
7	Zn-Ni	20	有	Mn	浸漬	50	無	-	4.3	-	○	発明例
8	Zn-Ni	20	有	Pb	浸漬	50	無	-	4.1	-	○	発明例
9	Zn-Ni	20	有	Ni	電解	50	無	-	4.4	-	○	発明例
10	Zn-Ni	20	有	Mo	電解	50	無	-	4.2	-	○	発明例
11	Zn-Ni	20	無	Mo	電解	50	無	-	8.7	-	○	発明例
12	Zn-Ni	20	有	Mo	電解	5	有	0.0	3.5	-	○	発明例
13	Zn-Ni	20	有	Mo	電解	5	無	-	3.5	-	○	発明例
14	Zn-Ni	20	有	Mo	電解	3	有	2.0	13.9	-	○	比較例
15	Zn-Ni	20	有	Mo	電解	3	無	-	3.4	8.6	△	比較例
16	Zn-Ni	20	有	-	-	-	無	-	3.2	9.8	△	比較例
17	Zn-Ni	20	有	-	-	-	有	2.4	15.2	-	○	比較例
18	Zn-Ni	20	無	-	-	-	有	2.4	25.3	-	○	比較例
19	冷延鋼板	-	-	-	-	-	有	2.0	6.6	"	○	比較例

1) めっきと地鉄間の剥離

2) 電着塗膜とめっき間の剥離及びめっき地鉄間の剥離

3) 電着塗膜と地鉄間の剥離

表1に示される結果より、本発明の耐低温チップング性の改善方法を適用した亜鉛-ニッケルめっき鋼板は、リン酸塩皮膜を有する従来の亜鉛-ニッケルめっき鋼板に比べて、はるかに優れた耐低温チップング性を有し、また、塗料密着性にも優れることがわかる。

また、本発明の耐低温チップング性の改善方法を適用することにより、たとえリン酸塩化成処理を行っても耐低温チップング性を劣化させるリン酸塩皮膜が実質的に形成されないこともわかる。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

なお、上記の実施例は亜鉛-ニッケルめっき鋼板についてであったが、このような本発明の効果は、前述の亜鉛系めっき鋼板（亜鉛系合金めっき、亜鉛系複合めっき等）のいずれのものであっても同様であるのはもちろんのことである。

<発明の効果>

以上詳細に説明したように、各種の亜鉛系めっき鋼板のめっき層上に所定の金属酸化物皮膜を有し、かつリン酸塩皮膜の実質的な形成を行わない本発明のめっき鋼板の耐低温チップング性改善方法を適用することにより、必要にして十分な塗料密着性（2次密着性）を確保しつつも、従来の亜鉛系めっき鋼板に比べ、はるかに優れた耐低温チップング性を有する亜鉛系めっき鋼板を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のめっき鋼板の耐低温チップング性改善方法を適用した亜鉛系めっき鋼板を概念的に示す図である。

第2図は、従来の亜鉛系めっき鋼板を示す概念図である。

符号の説明

- 10 … 冷延鋼板、
- 12 … 亜鉛-ニッケルめっき層、
- 14 … リン酸塩皮膜、
- 16 … 電着塗装、
- 18 … 中塗り層、
- 20 … 上塗り層、
- 22 … 金属酸化物皮膜

FIG. 1

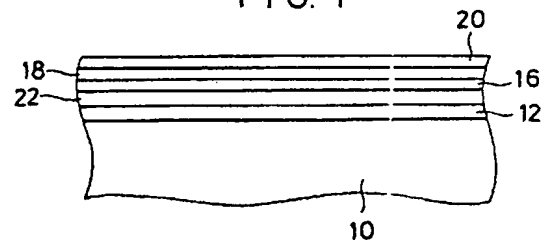
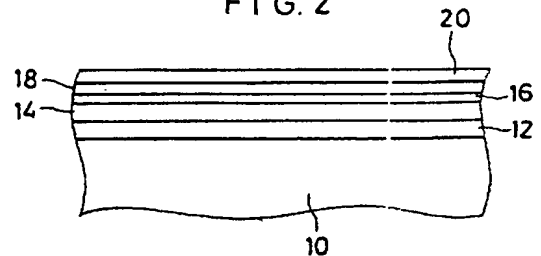


FIG. 2



特許出願人 川崎製鉄株式会社
代理人 弁理士 渡辺 望 稔
同 弁理士 三 和 晴 子



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁸

B 32 B 15/08
C 23 C 14/06
14/08

識別記号

庁内整理番号

G 7148-4F
9046-4K
9046-4K

⑦発明者 向

充 一

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本
部内